

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (6)

(11)Publication number : 09-314052
 (43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.CI.

B05D 7/24
 B05D 7/00
 E04F 13/08
 // B01J 35/02

(21)Application number : 08-137830

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1996

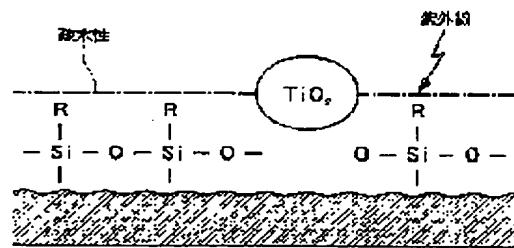
(72)Inventor : WATABE TOSHIYA
HAYAKAWA MAKOTO

(54) SUBSTRATE HAVING HYDROPHILICITY OR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the effect to make photocatalyst particles hydrophilic and to decompose the contaminant component by forming a resin coating film on the surface of a substrate and holding photocatalyst particles in such a manner that a part of the photocatalyst particles is exposed to air on the surface of the resin coating film.

SOLUTION: A resin coating film is formed on the surface of a substrate having hydrophilicity or photocatalytic activity and photocatalyst particles are held by the coating film in such a manner that a part of particles is exposed to air on the surface of the film. In this method, a surface modifying layer to control the wettability of the particle surface is formed on the photocatalyst particle. Since the surface modifying layer exposed to air causes oxidation reduction reaction by irradiation of UV rays and the like with lapse of time, the surface modifying layer exposed to air is decomposed to directly expose the surface of the photocatalyst particle to air. The wettability of the photocatalyst particles against the solvent which constitutes the resin coating material is preferably controlled to 10 to 80° by the surface modifying layer. As for the surface modifying layer, for example, a silane coupling agent is used. As for the resin coating material, for example, a silicone resin is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-314052

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 05 D 7/24	301		B 05 D 7/24	301 W
7/00			7/00	C
E 04 F 13/08		0231-2E	E 04 F 13/08	A
// B 01 J 35/02			B 01 J 35/02	J

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全6頁)

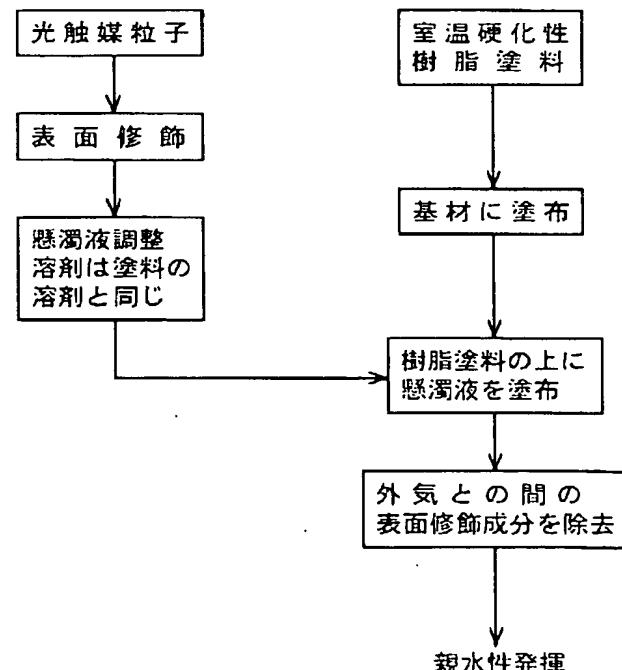
(21)出願番号	特願平8-137830	(71)出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)5月31日	(72)発明者	渡部 傑也 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72)発明者	早川 信 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小山 有 (外1名)

(54)【発明の名称】 親水性又は光触媒活性を有する基材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 剥離しにくく且つ外気に一部が露出した光触媒粒子を有する基材がなかった。

【解決手段】 光触媒粒子の表面に表面修飾層を形成し、樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の漏れ性を調整する。一方、基材表面に例えば室温で硬化する樹脂塗料を塗布する。そして、硬化前の樹脂塗料の上に前記光触媒粒子を塗布する。すると、光触媒粒子の一部が樹脂層表面から浮き、更に浮き出した光触媒粒子の一部を覆う表面修飾層については、光触媒による酸化還元反応等で除去される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に樹脂塗料膜が形成され、この樹脂塗料膜の表面には、光触媒粒子がその一部を外気に露出するように保持されていることを特徴とする親水性又は光触媒活性を有する基材。

【請求項2】 請求項1に記載の親水性又は光触媒活性を有する基材において、前記光触媒粒子の樹脂塗料膜中に埋設された部分の表面には光触媒粒子の濡れ性を調整する表面修飾層が残っていることを特徴とする親水性又は光触媒活性を有する基材。

【請求項3】 基材表面に樹脂塗料を塗布する工程と、光触媒粒子の表面に前記樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性を調整する表面修飾層を形成する工程と、この表面修飾層を形成した光触媒粒子を前記樹脂塗料を構成する溶剤と同種の溶剤に分散せしめて懸濁液を調製する工程と、基材表面に塗布した前記未硬化の樹脂塗料上に前記懸濁液を塗布し光触媒粒子の一部を外気に露出させ他の部分を樹脂塗料中に埋没せしめる工程と、溶剤を除去して樹脂塗料を硬化せしめる工程と、光触媒粒子表面のうち樹脂塗料の表面から露出している部分の表面修飾層を除去する工程とからなる親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法。

【請求項4】 光触媒粒子の表面に樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性を調整する表面修飾層を形成する工程と、この表面修飾層を形成した光触媒粒子を樹脂塗料中に分散せしめて懸濁液を調製する工程と、基材表面に前記懸濁液を塗布し光触媒粒子の一部を外気に露出させ他の部分を樹脂塗料中に埋没せしめる工程と、溶剤を除去して樹脂塗料を硬化せしめる工程と、光触媒粒子表面のうち樹脂塗料の表面から露出している部分の表面修飾層を除去する工程とからなる親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法。

【請求項5】 請求項3または請求項4に記載の親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法において、前記表面修飾層によって樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性は、10°～80°に調整することを特徴とする親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法。

【請求項6】 請求項3または請求項4に記載の親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法において、前記樹脂塗料はシリコーン樹脂であり、前記表面修飾層はシランカップリング剤からなることを特徴とする親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法。

【請求項7】 請求項3または請求項4に記載の親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法において、前記樹脂塗料は室温で硬化するものであることを特徴とする親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は親水性又は光触媒活

性（親水性及び光触媒活性の両機能を備えたものも含む）を有する基材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 TiO_2 などの光触媒粒子に光触媒粒子のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光（紫外線等）を照射すると、光触媒粒子は表面に付着した物質の分解作用と、表面の親水化（超親水化）作用を發揮する。

【0003】 物質の分解作用は、酸化還元反応に基づくものであり、光触媒粒子に紫外線等を照射すると、光励起により電子-正孔対が生じ、このうち電子は表面酸素を還元してスーパーオキサイドイオン（ O_2^- ）を生成し、正孔は表面水酸基を酸化して水酸ラジカル（·OH）を生成し、これらの極めて反応性に富む活性種（ O_2^- や·OH）の酸化還元反応によって表面に付着した物質を分解するというものである。この分解作用を利用して、汚れ防止のために表面に光触媒粒子の層を形成した先行技術が多数提案されている。

【0004】 一方、光触媒粒子の親水化作用は本発明者らが最近新たに発見した事実であり、その理論的根拠は完全には解明されていないが、光触媒効果によって水酸基（OH⁻）が光触媒粒子の表面に化学吸着し、或いは水酸基（OH⁻）が有機基と置換し、更にこの水酸基（OH⁻）に空気中の水分子が物理吸着し、物理吸着水が増加することによって表面の親水性が増し、超親水性の表面が実現すると考えている。

【0005】 具体例として、表面層がSi-O結合を有するシリコーン樹脂からなる場合を例にとって説明すると、光触媒粒子に光を照射する前は図1(a)に示すように、Si原子にアルキル基(R)が結合しているため、表面層は疎水性を示すが、光触媒粒子のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射すると、図1(b)に示すように、まず光触媒効果によって光触媒粒子表面に水酸基(OH⁻)が化学吸着し、またシリコーン樹脂のアルキル基(R)が水酸基(OH⁻)に置換され、更にこの水酸基(OH⁻)に空気中の水分子が物理吸着し、物理吸着水が増加することによって表面の親水性が増し、超親水性の表面が実現されると考えられる。そして、光触媒粒子表面に水酸基(OH⁻)が化学吸着する方が、アルキル基(R)が水酸基(OH⁻)に置換されるよりも生じやすいため、樹脂塗料表面に光触媒粒子の一部が露出する構造とした方が、より親水性を發揮するものと考えられる。

【0006】 上記の説明で、物質の分解作用と親水化作用とは全く別のものであることが明らかであるが、具体的的事例を示せば、 TiO_2 でもアナターゼ型の TiO_2 は酸化還元反応に基づく物質の分解作用を示すがルチル型の TiO_2 は殆ど酸化還元反応に基づく物質の分解作用を示さない。また光触媒のうちでも酸化錫も酸化還元反応に基づく物質の分解作用を示さない。これらの光触媒粒子

は伝導帯のエネルギー準位が十分に高くないため還元反応が進行せず、その結果、伝導帯に光励起された電子が過剰となり、光励起により生じた電子-正孔対が酸化還元反応に関与せずに再結合するためと考えられている。しかしながら、これらルチル型TiO₂及び酸化錫のいずれも親水化作用は示す。また、物質の分解作用を発揮するには、光触媒層の厚みとして少なくとも100nm以上必要であったが、親水化作用を発揮するには、数nm以上あれば可能である。これらの事実から光触媒による物質の分解作用と親水化作用とは全く別のものであると言える。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の親水性又は光触媒活性を発揮する光触媒層を基材の表面に形成する手段としては、基材表面に光触媒粒子を含む懸濁液を塗布した後、焼成するのが一般的である。しかしながら、この方法は基材が熱に弱い場合には採用することができない。また、基材が耐熱性であったとしても、基材表面に形成された光触媒層は剥離しやすい場合もある。

【0008】そこで、樹脂塗料中に光触媒粒子を混合し、この樹脂塗料を基材表面に塗布する方法が考えられる。しかしながら、この方法による場合には、光触媒粒子が樹脂塗料中に埋没し、表面に光触媒粒子が露出しないため、光触媒の作用、特に表面の室内照明程度の弱い励起波長照度における光酸化還元作用が十分に発揮されないことになる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、粒子の表面が濡れにくくなる（水との接触角が大きくなる）と比重が1以上の粒子であっても液面に粒子が浮くことに着目し、上記の課題を解決すべく本発明を成したものである。

【0010】即ち、本発明に係る親水性又は光触媒活性を有する基材は、基材表面に樹脂塗料膜が形成され、この樹脂塗料膜の表面には、光触媒粒子がその一部を外気に露出するように保持されている。ここで、光触媒粒子の表面に濡れ性を調整する表面修飾層を形成した場合には、経時的に外気に露出する部分の表面修飾層は紫外線等を照射することによって酸化還元反応を生じ、当該外気に露出する部分の表面修飾層を分解し、光触媒粒子表面を直接外気に露出することになる。

【0011】また、本発明に係る親水性又は光触媒活性を有する基材の製造方法は、基材表面に樹脂塗料を塗布する工程と、光触媒粒子の表面に前記樹脂塗料を構成する溶剂に対する光触媒粒子の濡れ性を調整する表面修飾層を形成する工程と、この表面修飾層を形成した光触媒粒子を前記樹脂塗料を構成する溶剤と同種の溶剤に分散せしめて懸濁液を調製する工程と、基材表面に塗布した前記未硬化の樹脂塗料上に前記懸濁液を塗布し光触媒粒子の一部を外気に露出させ他の部分を樹脂塗料中に埋没

せしめる工程と、溶剤を除去して樹脂塗料を硬化せしめる工程と、光触媒粒子表面のうち樹脂塗料の表面から露出している部分の表面修飾層を除去する工程とから構成した。

【0012】また、本発明に係る親水性又は光触媒活性を有する基材の別の製造方法は、光触媒粒子の表面に樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性を調整する表面修飾層を形成する工程と、この表面修飾層を形成した光触媒粒子を樹脂塗料中に分散せしめて懸濁液を調製する工程と、基材表面に前記懸濁液を塗布し光触媒粒子の一部を外気に露出させ他の部分を樹脂塗料中に埋没せしめる工程と、溶剤を除去して樹脂塗料を硬化せしめる工程と、光触媒粒子表面のうち樹脂塗料の表面から露出している部分の表面修飾層を除去する工程とから構成した。

【0013】上記の基材の製造方法において、表面修飾層によって樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性は、10°～80°に調整することが好ましく、表面修飾層としては、例えばシランカップリング剤等を挙げることができる。また、樹脂塗料としては比較的低い温度で硬化可能なものの、例えば室温で硬化可能なシリコーン樹脂等を挙げができる。

【0014】シリコーン樹脂としては、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリセオブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリセオブトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリセオブトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリセオブトキシシラン、テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テラメトキシシラ

ン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブロキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジプロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジプロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジプロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリマークトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリセーブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリセーブトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリセーブトキシシラン、アーメタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アーメタアクリロキシプロピルメチルエトキシシラン、アーメタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーメタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、アーメタアクリロキシプロピルトリセーブトキシシラン、アーミノプロピルメチルジメトキシシラン、アーミノプロピルメチルジエトキシシラン、アーミノプロピルトリメトキシシラン、アーミノプロピルトリエトキシシラン、アーミノプロピルトリセーブトキシシラン、アーメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、アーメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、アーメルカプトプロピルトリエトキシシラン、アーメルカプトプロピルトリセーブトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、及びこれらの部分加水分解物若しくはこれらの混合物を使用することができる。

【0015】シリコーン樹脂膜の良好な硬度と平滑性を確保するためには、3次元架橋型シロキサンを10モル%以上含有させるのが好ましい。更に良好な硬度と平滑性を確保しながら樹脂膜の十分な可撓性を提供するためには、2次元架橋型シロキサンを60モル%以下含有さ

せるのが好ましい。また、シリコーン分子の珪素原子に結合した有機基が光励起により水酸基に置換される速度を速めるには、シリコーン分子の珪素原子に結合する有機基がn-ブロピル基若しくはフェニル基からなるシリコーンを使用するのが好ましい。シロキサン結合を有するシリコーンに替えて、シラザン結合を有するオルガノポリシラザン化合物を使用することもできる。

【0016】また、本発明における基材とは、プラスチック、タイル、木材、石、布、ガラス、陶磁器、金属、コンクリート、セメント或いはこれらの組み合わせまたはこれらの積層体等任意である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。図2は本発明に係る基材の製造方法を説明したブロック図であり、本発明にあっては先ず酸化チタン等の光触媒粒子と室温程度の比較的低い温度で硬化するシリコーン樹脂等の樹脂塗料とを用意する。

【0018】光触媒粒子についてはシランカップリング剤などにより表面修飾層を形成し、光触媒粒子表面に対する前記樹脂塗料を構成する溶剤の濡れ角を10°～80°に調整する。尚、濡れ角を10°～80°としたのは、10°未満では光触媒粒子が完全に樹脂塗料中に埋没し、また80°を超えると光触媒粒子が完全に樹脂塗料表面に浮いてしまい、簡単に剥離してしまうからである。

【0019】次に、表面修飾層を形成した光触媒粒子を樹脂塗料を構成する溶剤と同種の溶剤中に分散せしめて懸濁液を調製し、この懸濁液を基材表面に塗布した未硬化の樹脂塗料の上に塗布する。すると、図4に示すように基材表面に塗布した未硬化の樹脂層の表面に、一部が外気に露出した状態で光触媒粒子が保持される。

【0020】また、光触媒粒子が保持された初期の段階では、図5（a）に示すように光触媒粒子の表面は表面修飾層にて覆われている。しかしながら、この外気に露出する部分の表面修飾層は光触媒粒子の酸化還元作用によって経時に分解され、最終的には図5（b）に示すように、光触媒粒子が露出し、露出した部分での親水性及び分解作用が効果的に発揮されるようになる。尚、表面修飾層の除去はアルカリ液で表面を洗浄するようにしてもよい。

【0021】図3は本発明に係る基材の他の製造方法を説明したブロック図であり、前記実施の態様が光触媒粒子の懸濁液を作製した後に、これを未硬化の樹脂塗料上に塗布したのに対し、この実施の態様にあっては、表面修飾層を形成した光触媒粒子をそのまま樹脂塗料中に混合し、これを基材表面塗布するようにしている。この方法による場合には、多少樹脂塗料中に完全に埋没する光触媒粒子が存在することになるが、工程が簡略化される利点がある。

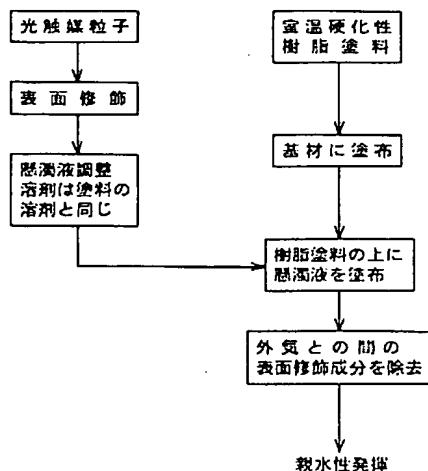
【0022】以下に具体的な実施例を挙げる。

(実施例1) コンクリート板に対し、オキシム1成分系建築用縮重合型シリコーンゴムからなるコーティング剤(東芝シリコーンスコート10)を、約0.5g/m²程度の量となるように2回ローラ塗りし、この上にアミノキシシロキサンを架橋剤とする2成分型液状シリコーンゴムからなるコーティング剤(東芝シリコーンスコート80、溶媒トルエン)をローラ塗りで0.1g/m²となるように塗布した。更にその上に光触媒粒子として酸化チタン(石原産業社製ST41)に1,3,5,7テトラメチルシクロテトラシロキサンを気相接触30分させたものを、トルエン中に懸濁したものを調製し、これを乾燥後の酸化チタン量で0.3g/m²の量で前記シリコーン塗膜表面にスプレー塗布した。この塗布物に水をかけたところ、初期は撥水性で水玉ができるが、これを屋外で暴露したところ、時間の経過とともに撥水性が失われ親水化し、水玉が平坦化して濡れ性が向上した。

【0023】(実施例2) サイディング板として、ニチハモエンサイディングM(MT300)シーラ処理無塗装品に、水系アクリルエマルジョン塗料(日本ペイント、HIビニレックス70)を適量塗布した。これにテトラエトキシシランとトリメトキシメチルシランとを9:1となるように混合し水で希釈した水溶液に、光触媒粒子として酸化チタン(石原産業社製ST41)を懸濁した液を調製した。この後この懸濁液を固形分で0.3g/m²となるようにスプレーして、硬化させた後、pH10の水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、光触媒粒子表面の表面修飾層を除去した。酸化チタンの懸濁液を塗布したものと、塗布しないものを共に屋外で暴露したところ、酸化チタンの懸濁液を塗布したものは汚れがつきにくく良好であった。

【0024】

【図2】



【発明の効果】以上に説明した如く本発明に係る基材は、表面に塗布した樹脂層表面から光触媒粒子の一部が外気に露出しているので、光触媒粒子の親水化作用と汚れ成分の分解作用を十分に発揮することができる。また、光触媒粒子の他の部分は樹脂層中に埋没しているので、摩擦によって光触媒粒子が剥離しにくく、紫外線等が照射される環境に基材を設置することで、長期間に亘って親水化作用と汚れ成分の分解作用を維持することができる。

【0025】特に、樹脂層として比較的低い温度、例えば室温程度で硬化する樹脂を選定すれば、耐熱性のない基材に対しても簡単に親水性等を付与することができる。

【0026】また、本発明に係る基材の製造方法によれば、光触媒粒子の表面に表面修飾層を形成し、樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性を調整することで、硬化前の樹脂塗料の上に光触媒粒子を塗布、若しくは硬化前の樹脂塗料に光触媒粒子を混合した場合に、光触媒粒子の一部が樹脂層表面から浮くようにし、更に浮き出た光触媒粒子の一部を覆う表面修飾層については、光触媒による酸化還元反応等で除去するようにしたので、前記した構造の基材を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は疎水性表面の概念図、(b)は親水性表面の概念図

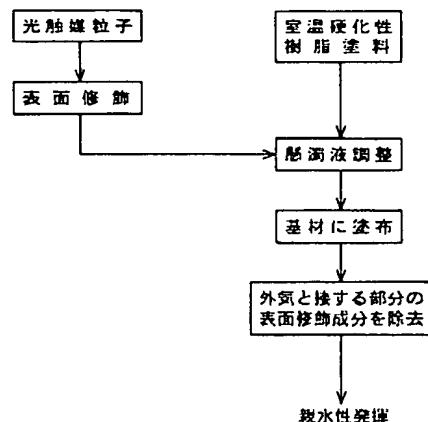
【図2】本発明に係る基材の製造方法を説明したブロック図

【図3】本発明に係る基材の他の製造方法を説明したブロック図

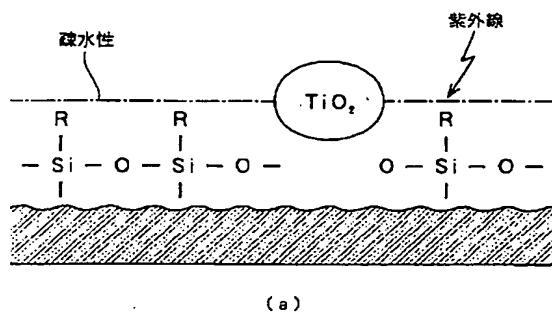
【図4】本発明に係る基材の断面図

【図5】光触媒粒子の外気に露出する部分の表面修飾層の除去過程を示す図

【図3】

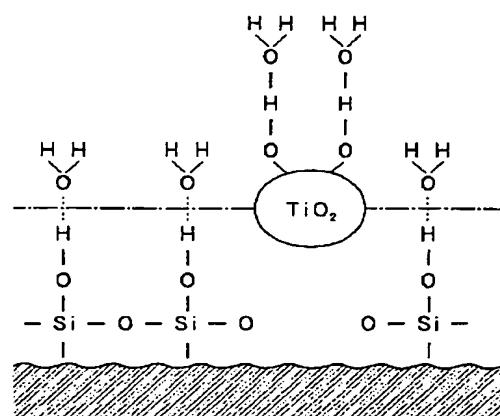
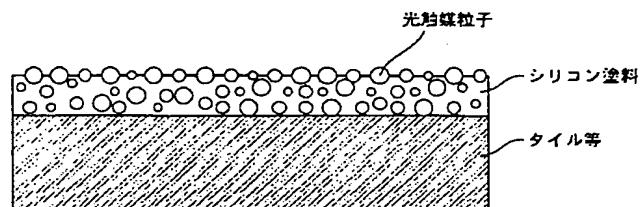


【図1】



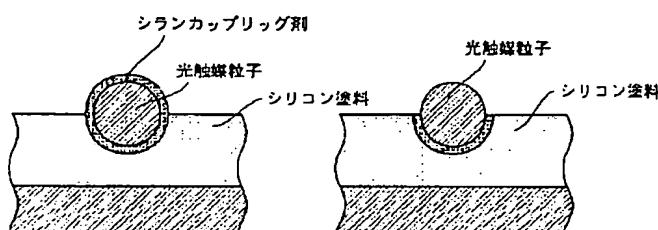
(a)

【図4】



(b)

【図5】



(a)

(b)